

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2013

課題番号：25550069

研究課題名(和文) pH応答型自走液滴を利用したレアアースの抽出・分離技術の創成

研究課題名(英文) Autonomous extraction and separation for rare-earth metals using self-propelled droplets with a pH-responsive function

研究代表者

伴 貴彦 (Ban, Takahiko)

大阪大学・基礎工学研究科・講師

研究者番号：60454485

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：pH応答型自己駆動液滴を用いてレアアースの自動抽出装置の開発を行った。4種類のレアアースを用いて、方向感知機能の定量評価を行ったところ、Dyが90%以上の高い値でターゲット到達率を実現し、最も高い化学走性誘引物質であることが分かった。

原子吸光法を用いて、自己駆動液滴のDyの含有量を測定したところ、165ppbのDyを液滴内部に抽出することが分かった。方向感知機能の発現メカニズムとして、Marangoni係数がレアアースの種類により、変化することが分かった。すなわち、レアアースは液滴表面のレセプターと反応し、信号伝達を阻害するantagonistとして作用することが分かった。

研究成果の概要(英文)：We have developed self-propelled droplets having the abilities to detect a chemical gradient, to move toward a higher concentration of a specific metal ion, and to extract it. Such abilities rely on the high surface activity of DEHPA in response to pH and the affinity of DEHPA for the dysprosium ion. We used two external stimuli as chemical signals to control droplet motion: a pH signal to induce motility, and metal ions to induce directional sensing. The oil droplets loaded with DEHPA spontaneously move around beyond the threshold of pH even in a homogeneous pH field. In the presence of a gel block containing metal ions, the droplets show directional sensing and their motility is biased toward higher concentrations. The metal ions can be arranged in decreasing order of directional sensing as Dy>>Nd>Y>Gd. Furthermore, the analysis of component by an atomic absorption spectrophotometer reveals that the metal ions can be extracted to the interiors of the droplets.

研究分野：環境学

科研費の分科・細目：環境保全学・環境材料・リサイクル

キーワード：廃棄物再資源化 環境技術 海洋資源 自己組織化 化学工学

1. 研究開始当初の背景

マクロスケールにおける液滴の操作方法として、熱的、電氣的、光学的、電気化学的に固体基板に表面エネルギー勾配を設けることにより、基板の濡れ特性を変化させて駆動力を得る手法が一般的である。しかしながら、外場が及ばない領域での液滴の駆動や環境応答性機能を持たせるなどの高機能化を勘案すると、化学的に駆動力を発現する手法がより有効的である。

化学的な手法には、予め基板に表面エネルギー勾配を設けた受動型と、基板に吸着した分子と液滴内分子との化学反応による基板表面エネルギーの自発変化を利用した能動型の2通りが存在するが、どちらも特定の基板上でしか、液滴の運動が発現しないという制約がある。

このような背景の下、申請者は、環境中の pH に応答して、界面活性能力が劇的に変化する分子を用い、自己駆動運動を発現し、環境中の pH に応答して、運動の on-off のスイッチング機能を有する液滴を創成した。この自己駆動運動は、Marangoni 効果による液滴周りに発達した対流が推進力となっているために、液体は溶液中をほぼ浮いた状態にあるため、基板の表面特性の違いに依存せず、運動は発現する。この分子は特定の金属イオンと親和性が存在するために、そのターゲットイオンを目指して、指向性のある化学走性機能の発現にも成功した。このような背景の下、我々は下記に示す事項を明らかにする。

- ・化学的な要因が巨視的な流れを誘起する Chemo-Hydrodynamic 現象の解明
- ・目的物質を抽出・分離を行う自己駆動型液滴の創成

2. 研究の目的

本研究では、環境中の pH に応答して、運動の on-off のスイッチング機能を有し、レアアースの抽出・分離を自律的に行う自己駆動型液滴の創成を目指す。指向性を持って移動する液滴の化学走性機能の発現のメカニズムを解明することにより稼働率の向上を目指し、目的物質であるレアアースの抽出・分離能力を定量的に求めることにより、機能発現の向上を図ることが本研究で解決すべき課題である。

3. 研究の方法

指向性が生じるメカニズムを解明するために、ターゲット物質の存在下における、pH 応答型自走液滴の運動挙動の変化を実験的に検証し、高機能化を目指して液滴自身に取り込まれたターゲット物質であるレアアースの定量分析を行う。平成 25 年度前期に様々なレアアースを用いて、自走液滴の運動挙動に及ぼす物理化学的要因を実験的に検討し、平衡および非平衡時における物性値の測定および流れ場の可視化実験を行う。

平成 25 年度後期に単成分系における環境中から自走液滴に抽出されたレアアースの定量分析と多成分系における特定物質の分離能力の定量的評価を行う。

我々が開発したソフトマターは、pH 勾配や濃度勾配が存在しない均一な濃度場でも、液滴の自発的な並進運動が発生する。その運動は、界面張力が急激に変化する pH 領域においてのみ発現するが、均一な濃度場では不規則な運動を示す。特定の金属イオンが局在化しているとき、その金属イオンに向かって液滴は指向性を持って運動する。pH 制御による不規則な運動の発現は、液々界面で生じる Marangoni 対流が原因であるが、金属イオンによる指向性の発現メカニズムは不明な点が多く、駆動力の起源さえも分かっていないのが現状である。

気液界面に発生する不安定性が、駆動力の起源の有力な候補であるため、その作業仮説の検証を平成 25 年度前期に行う。平衡および非平衡時における各界面の界面張力の測定と流れ場の可視化を実測および比較し、駆動力の起源を特定する。これまでの実験によりターゲット物質の種類によって運動の指向性が 180° 反転するものもあり、初期の攪乱が、大きな揺らぎへと発達し、分岐現象を引き起こすことが分かっている。この分岐現象を引き起こすレアアースの種類とその濃度領域を特定し、Chemo-Hydrodynamic 現象を解明し、駆動力の有効的な活用を目指す。

平成 25 年度後期は主に、自己駆動型ソフトマターの抽出・分離能力の定量的評価を行う。

特定のイオンが存在すると、液滴の運動が不規則なものから指向性を持った並進運動へと変化し、拡散では到底及ばない領域にまで物質移動が短時間で起こっている。ターゲット物質と界面活性剤との親和性の違いが、液滴運動の指向性に大きく影響を与えていることが分かっているが、これらの知見をレアアースに拡張し、ターゲットへの到達率およびターゲット物質の抽出率を測定する。抽出率は ICP 発光分光分析装置(所属大学保有)を用いて定量的に評価する。物質が微量のために装置の検出限界を超える場合は、色素分析を行って問題を克服する。

ソフトマターの分離能力の評価として、多成分系における特定金属イオンの分離能力の定量分析を行う。これまでにアルカリ金属や土類金属を用いた多成分系における実験を行ってきた。多種存在する中でも特定の金属イオンに向かってソフトマターが移動することが分かっている。金属イオンと抽出剤との親和力の強弱は、環境中の pH によって劇的に変化する。そのため、特定の物質だけを抽出できるように環境中の pH を適切に調節したり、ソフトマターに内包する抽出剤の種類を変えたりして、分離能力の評価を行う。

4. 研究成果

(1) 環境溶液の pH 変化にตอบสนองする液滴の運動の on-off スwitching 機能

自己駆動液滴の運動性に及ぼす pH の影響を調べた。pH 11.0 - 13.5 までの領域において 0.1 刻みで調製した。その結果を図 1 に示す。pH が 11.0 - 13.3 の領域では液滴運動が確認された。しかし、pH 11.0 未満および pH が 13.3 より大きくなると液滴運動は確認されなかった。特に、pH 12-13 の範囲において運動性が顕著に高いことが分かった。環境溶液の pH が 13.3 より大きな領域では、液滴の表面に膜が形成され、液滴全体が覆われていた。この膜の存在が、高 pH 領域で液滴が動かなかった原因の一つではないかと考えられる。また、pH 11.0 - 12.8 の領域では初期 pH から平衡後の pH が 2.9 - 6.1 と大きく変化したが、初期 pH が 13 を超えると平衡後でも pH は変化しなかった。

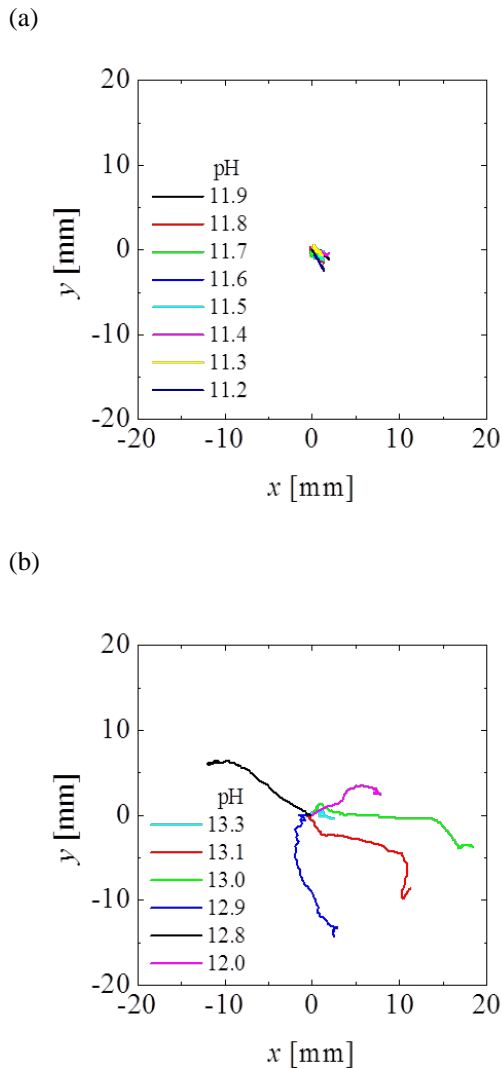


図 1 . 自己駆動型液滴の運動性に及ぼす pH の影響。(a)pH11.2-11.9, (b)12.0-13.3。

(2) 希土類金属イオンを用いた方向感知機能の発現

均一な濃度場では不規則な運動性を示すため、希土類金属イオンを局在化させて、方向感知機能の発現を行った。その結果を図 2 に示す。

液滴は作製直後から自発的に並進運動を開始した。 Y^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} をゲルが含んでいる場合、液滴は運動方向を変えずに直進し、やがてペトリ皿の壁に衝突し、減速しながら壁を跳ね返るような運動もしくは壁を這うような運動を示し、直後に運動を停止した。ゲルに対する指向性は特に見られず、液滴の運動方向は不規則であると考えられる。しかし、ゲルが Dy^{3+} を含んでいる場合、液滴は作製直後からゲルに対して並進運動を開始し、やがてゲルに衝突する挙動を示した。ゲルに衝突後は、液滴はゲル近傍を運動もしくはゲルに接触したまま運動を停止した。

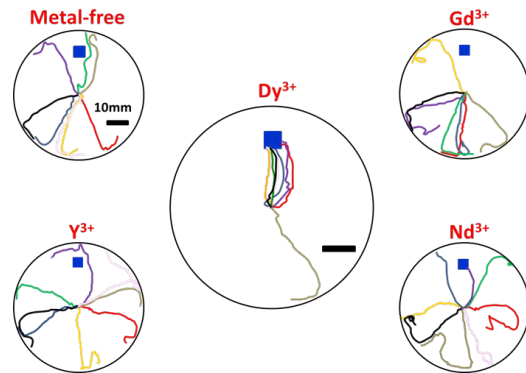


図 2 . 自己駆動型液滴の方向感知機能に及ぼす希土類金属イオンの影響の影響

(3) 自己駆動型液滴の抽出能の評価

本研究で我々が扱っている自己駆動型油相液滴内には、工業的に用いられている抽出剤である DEHPA が含まれているため、液滴はレアアースを含むゲルに対して指向性を示すだけでなく、さらにその内部へレアアースを取り込む抽出としての機能があると考えられる。そこで、液滴運動の指向性を誘起する物質である Dy^{3+} について、 Dy^{3+} を含むゲルと接触後の液滴を回収し、原子吸光分析装置 (ZA3000 形ゼーマン原子吸光光度計, HITACHI) により濃度を測定した。少量のサンプルで濃度を定量的に測定できる装置が必要となる。数十 μ l の量で試料中の金属濃度が測定できる原子吸光分析装置を用いた。

原子吸光法は、高温に加熱して原子化した物質に光を照射した際に、構成元素に固有の幅の狭い吸収スペクトルを示す現象を利用した方法である。液滴の指向性を誘起する Dy^{3+} を含むポリビニルアルコールゲルと接触この液滴 300 μ l のうち、250 μ l を回収し、原子吸光分析装置を用いて液滴内部の Dy^{3+} の濃度を測定した。

はじめに検量線を作成した。測定にはサン

プル試料を数十 μl しか必要としていないが、直線的な検量線が得られたことから、数十ppbの濃度でも測定することができるがわかる。

自己駆動型液滴による Dy^{3+} の抽出実験の結果を図3に示す。水相がリン酸塩pH標準液を用い、溶液との Dy^{3+} を含むゲルを局在化させた溶液に10分間暴露した場合、29ppbの Dy^{3+} を、自己駆動型液滴が抽出することができた。ゲルとの接触時間が長くなると Dy^{3+} の濃度が増加した。また、水相がリン酸塩pH標準液から炭酸塩pH標準液に替わり、水相のpHが増加すると Dy^{3+} の濃度が増加した。この増加は、溶媒抽出で一般的に見られるpHの増加に伴う抽出率の向上と同様に、pHが大きくなることで多くの逆ミセルが形成され、液滴内部への抽出が促進されたことが原因と考えられる。

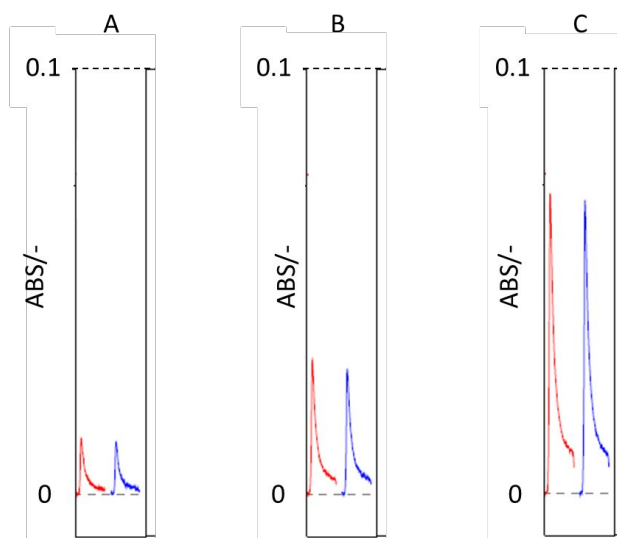


図3. 回収した自己駆動型液滴相のジスプロシウムの吸収スペクトル。(A) リン酸緩衝溶液中に10分間、暴露されたとき、(B) 30分暴露されたとき、(C) 炭酸緩衝液中に30分間暴露されたときの吸収スペクトル。濃度の平均値はそれぞれ、29ppb, 71ppb, 165ppb。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

- [1] “Marangoni効果に起因する液滴振動現象のモード変化に関する熱力学的考察” 化学工学論文集, 第40巻, 第4号, pp. 1-5, 2014
- [2] “Hunting Rare-earth Metal Ions With Self-propelled Droplet With pH-Responsive Function” Tani, K. Nakata, H. T. Ban, Okano, Y. *International Symposium on Transport Phenomena* (accepted)
- [3] “pH-Dependent Motion of Self-Propelled Droplets due to Marangoni Effect at Neutral pH” T.

Ban, T. Yamagami, H. Nakata, Y. Okano, *Langmuir*, vol.29, pp.2554-2561(2013).

〔学会発表〕(計 8 件)

Takahiko Ban, Hiroki Nakata, Kentaro Tani, Yohei Takagi, Yasunori Okano “pH Control of Self-Propelled Droplets” International Soft Matter Conference 2013, Roma, Italy.

Takahiko Ban, “pH-Dependent Motion of Self-Propelled Droplets due to Marangoni Effect” World Congress on Petrochemistry and Chemical Engineering (2013), San Antonio, USA.

Tani, K. Nakata, H. Takahiko Ban, Okano, Y. “Hunting Rare-earth Metal Ions With Self-propelled Droplet With pH-Responsive Function” International Symposium on Transport Phenomena 2013, Yamaguchi, Japan.

伴 貴彦, 加地大, 野村吉貴, 高木洋平, 岡野泰則 “微粒子沈殿帯の動的なパターン形成とゲルの相分離構造との関係” 日本物理学会秋季大会、徳島、2013

伴 貴彦, 中田大樹, 谷健太郎, 高木洋平, 岡野泰則 “化学信号による液滴の自発運動” 日本物理学会秋季大会、徳島、2013

中田大樹, 伴 貴彦 “アクティブソフトマターの七不思議～その壱～捕獲せよ!! 液滴” 第23回非線形反応と協同現象研究会、北海道、2013

谷健太郎, 伴 貴彦 “アクティブソフトマターの七不思議～その弐～回収せよ!! 液滴” 第23回非線形反応と協同現象研究会、北海道、2013

福山隆, 伴 貴彦 “アクティブソフトマターの七不思議～その参～変形せよ!! ベシクル” 第23回非線形反応と協同現象研究会、北海道、2013

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：

番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伴 貴彦 (BAN TAKAHIKO)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・講師
研究者番号：60454485

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：